

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-000701

(43)Date of publication of application : 07.01.1991

(51)Int.Cl.

C08F 2/00  
C08F 6/12  
C08F 6/12  
C08J 3/12  
C08L 33/26  
C09K 5/00

(21)Application number : 01-260238

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.10.1989

(72)Inventor : TOMITA YOSHINORI  
YUASA SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 63264027	Priority date : 21.10.1988	Priority country : JP
63270886	28.10.1988	JP
64 36320	17.02.1989	JP

(54) PREPARATION OF POLYMER GEL, POLYMER GEL AND ACTUATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer gel movable rapidly and accurately as an actuator by polymerizing a monomer at a phase transition temp. or below of the obtd. polymer gel and separating or classifying the formed polymer gel at the phase transition temp. or higher. CONSTITUTION: A monomer which can form a polymer gel [e.g. (meth) acrylamide or deriv. thereof] is polymerized at a phase transition temp. or below of the obtd. polymer gel and the formed polymer gel is separated and/or classified at the phase transition temp. or higher. By said procedure, as it is possible to prepare a polymer gel particle with not only a uniform particle diameter but also a uniform compsn., it can be moved rapidly and accurately when it is used as an actuator.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-701

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 F 2/00  
6/12C 08 J 3/12  
C 08 L 33/26  
C 09 K 5/00

識別記号

MAX  
MFK  
MFRZ  
L J F  
Z

庁内整理番号

7107-4 J  
6779-4 J  
6779-4 J  
7918-4 F  
6779-4 J  
8930-4 H

⑭ 公開 平成3年(1991)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 23 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ポリマーゲル製造方法、ポリマーゲル及びアクチュエータ

⑯ 特 願 平1-260238

⑰ 出 願 平1(1989)10月6日

優先権主張

⑱ 昭63(1988)10月21日⑲ 日本(JP)⑳ 特願 昭63-264027

㉑ 昭63(1988)10月28日㉒ 日本(JP)㉓ 特願 昭63-270886

㉔ 平1(1989)2月17日㉕ 日本(JP)㉖ 特願 平1-36320

⑰ 発 明 者 富 田 佳 紀 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 湯 浅 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 勝廣

8月 赤田 三郎

記載のポリマーゲルの製造方法。

## 1. 発明の名称

ポリマーゲルの製造方法、ポリマーゲル及びアクチュエータ

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリマーゲルを形成し得るモノマーを、得られるポリマーゲルの相転移温度以下の温度で重合させ、生成したポリマーゲルを相転移温度以上の温度で分離及び/又は分級することと特徴とするポリマーゲルの製造方法。

(2) モノマーが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体である請求項1に記載のポリマーゲルの製造方法。

(3) モノマーが不飽和カルボン酸又はその誘導体である請求項1に記載のポリマーゲルの製造方法。

(4) (メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマーと不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーとを共重合させる請求項1に

(5) ポリマーゲルを形成するモノマーを重合させてポリマーゲルを形成した後、該ポリマーゲルを溶解・膨潤させる低分子化合物を添加することによりポリマーゲルの分離及び/又は分級を行うことを特徴とするポリマーゲルの製造方法。

(6) ポリマーゲルを形成し得るモノマーを、得られるポリマーゲルの相転移温度以上の温度で重合させる請求項5に記載のポリマーゲルの製造方法。

(7) モノマーが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体である請求項5又は6に記載のポリマーゲルの製造方法。

(8) モノマーが不飽和カルボン酸又はその誘導体である請求項5又は6に記載のポリマーゲルの製造方法。

(9) (メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマーと不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーとを共重合させる請求項5又は6に記載のポリマーゲルの製造方法。

(10) ポリマーゲルを形成するモノマーを、得られるポリマーゲルの相転移温度以下の温度で重合させ、生成したポリマーゲルを相転移温度以上の温度で分離及び／又は分級し、更に該ポリマーゲルに溶解・膨潤させる低分子化合物を添加し、ポリマーゲルの分離及び／又は分級を行うことを特徴とするポリマーゲルの製造方法。

(11) モノマーが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体である請求項10に記載のポリマーゲルの製造方法。

(12) モノマーが不飽和カルボン酸又はその誘導体である請求項10に記載のポリマーゲルの製造方法。

(13) (メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマーと不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーとを共重合させる請求項10に記載のポリマーゲルの製造方法。

(14) ポリマーゲルを形成し得るモノマー又はモノマー溶液を分散媒中に分散させ、上記モノマー又はモノマー溶液の凝固点以下の温度で重合

させることを特徴とするポリマーゲルの製造方法。

(15) モノマーが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体である請求項14に記載のポリマーゲルの製造方法。

(16) モノマーが不飽和カルボン酸又はその誘導体である請求項14に記載のポリマーゲルの製造方法。

(17) (メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマーと不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーとを共重合させる請求項14に記載のポリマーゲルの製造方法。

(18) 平均粒径が0.1乃至100 $\mu\text{m}$ の間であり、粒径分布の標準偏差が平均粒径の25%以内であることを特徴とするポリマーゲル。

(19) 昇温速度毎分1℃で測定したDSCによる相転移ピークの幅が10℃以内であることを特徴とするポリマーゲル。

(20) ポリマーゲルが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなる請求項18又は19に記

載のポリマーゲル。

(21) ポリマーゲルが不飽和カルボン酸又はその誘導体からなる請求項18又は19に記載のポリマーゲル。

(22) ポリマーゲルが(メタ)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマーと不飽和カルボン酸又はその誘導体からなるモノマーとの共重合体である請求項18又は19に記載のポリマーゲル。

(23) 請求項18又は19項に記載のポリマーゲルからなるアクチュエータ。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は熱、光、電場等の刺激によって相転移を起こすポリマーゲル、その製造方法及び該ポリマーゲルを使用したアクチュエータに関するものである。

#### (従来の技術)

近年、ポリマーゲルが種々の刺激に対し体積変化を起こす現象が注目されている。この様な機能

を有するポリマーとしてポリアクリルアミドやポリビニルアルコール等が知られている。

上記機能を発現するポリマーゲルは、従来は棒状物や糸状物等の如く多分に線高い形態で形成されており、作成し易いことや視覚に訴え易いという特徴を有しながらも、相変化が系内から系外への水の拡散による体積変化によるという本質からすると、相変化の感度及び速度が低く好ましい形態ではなかった。

更には、従来のポリマーゲルを球状で用いた例としては、森「高分子」Vol.13, No. 145, pp. 301-305 や、多々良「日本機械学会誌」76巻, 第555号, pp. 40-47等に紹介されているが、その粒径や組成については不均一なものであった。

#### (発明が解決しようとしている問題点)

上記ポリマーゲルにおいては、体積変化の際の物質の拡散を円滑に行う為には、表面積が大きい粒状のゲルが好ましい形態であることは明白である。

しかしながら、粒状ポリマーの形成方法とし

て、スチレンの如き非水系モノマーの場合にはバール重合法がよく使われており、又、水溶性モノマーの場合には、非水媒体中にモノマーを乳化させて逆相ミセルを形成して重合する方法が知られているが、水溶性モノマーについては逆相ミセルを形成する為には界面活性剤の選定等、困難な点が多々存在した。

特に体積変化を呈するアクリルアミド等の重合においては、低分子架橋剤によるポリマーの架橋を行う必要がある為、粒子中の組成均一性が問題であった。つまり、組成の不均一性は体積変化の不均一性を生じ、その為相転移がシャープでなくなり、応答速度が遅いといった問題点が生じていた。

当然のことながら、このようなポリマーゲルを用いて、例えば、アクチュエータを作成した場合には、刺激に対してシャープな応答をせず、従って正確な動作が行われなかった。

更に固相重合によりポリマーゲルを得て、これを粉砕して粒状化する方法もあるが、これらの固

相重合した結晶或いは塊状のポリマーゲルを粉砕して得られる粒状物は、その組成及び粒径が不均一であり、従ってこれらの粉砕ポリマーゲルをアクチュエータとして用いる場合には、迅速且つ正確な動きをさせることは不可能であるという問題点も生じていた。

以上の理由により、ポリマーゲルを用いたアクチュエータは、メカニカルなものに比べて応答が遅い、トルクが少ない、効率が低いという欠点があった。

(本発明の目的)

従って本発明の目的は、組成及び粒径が均一であるポリマーゲル及び該ポリマーゲルを用いて上記欠点を解決したアクチュエータを提供することである。

(問題点を解決するための手段及び作用)

上記目的を達成する為、本発明は、例えば、温度に対して相転移点を有するポリマーを生成させる場合、

(1) 重合温度をポリマーゲルの相転移温度以下

に温度制御しながら、モノマーの分散及び懸濁重合を行い、膨潤状態のポリマーゲルを得る。

分散質である生成ポリマーゲル粒子を分散媒や界面活性剤と分離或いは大きさや組成によって分級するときには、ポリマーゲルの相転移温度以上に制御し、収縮ゲル状態にしてポリマーゲルを得るポリマーゲルの製造方法を提供する。又、

(2) 重合温度をポリマーゲルの相転移温度以上に温度制御しながら、モノマーの分散及び懸濁重合を行い、重合と同時に分散媒や界面活性剤と分離した収縮状態のポリマーゲルを得る。

分散質であるポリマーゲル粒子を大きさや組成によって分級するときには、ポリマーゲルに対していわゆる良溶媒としての低分子化合物を供給し、膨潤速度の違いによってポリマーゲルを得るポリマーゲルの製造方法を提供する。更に、

(3) 上記(1)の操作によって、既にある程度分離又は分級している収縮ポリマーゲルに更に上記(2)の操作を行い、より粒径と組成の均一なポリマーゲルの製造方法を提供する。

その他に、相転移温度を常温付近に有さないポリマーゲルを生成させる場合にも上記(2)の方法は応用出来、懸濁重合により収縮状態のポリマーゲルを得て、ポリマーゲルに対していわゆる良溶媒である低分子化合物を供給し、膨潤速度の違いによって大きさや組成の違いによる分級を行うことによりポリマーゲルを得ることも出来る。

要約すれば、本発明では、相転移温度以上ではポリマーゲルが収縮し、相転移温度以下では溶媒を一部取り込んで膨潤している。

つまり、相転移温度以上では、ポリマーゲルはポリマー鎖間の相互作用が強くなり、収縮して溶媒を架橋網目の系外に放出することを利用して効果的に分離及び／又は分級を行うポリマーゲルの製造方法を提供する。

それにより、上記製造方法で得られたポリマーゲルは粒径のみならず、組成の均一なポリマーゲル粒子とすることが出来る。

上記製造方法でポリマーゲルを形成させると、得られるポリマーゲルの平均粒径は0.1から

100 $\mu$ mの範囲内で、粒径分布の標準偏差は平均粒径の前後25%以内好ましくは20%以内、更には10%以内(例えば、平均粒径が10 $\mu$ mの時には、標準偏差は2 $\mu$ m以内、更には1 $\mu$ m以内を示すといふことである)とすることが出来る。

或いは昇温速度毎分1℃で測定したDSC(セイコー電子(株)製、DSC10)による相転移ピークの幅が10℃以内、更には5℃以内のポリマーゲルを得ることが出来る様になる。

そしてこの様なポリマーゲルをアクチュエータに使用すると、シャープに動き且つ高速応答性を有するアクチュエータが得られる様になる。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明の重合方法が適用し得るポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリスチレン等及びそれらの誘導体又はそれらの共重合体であり、

る。又、ガンマ線等の電磁波による架橋も可能である。

本発明では上記の如き架橋剤を含んでもよいモノマーを分散させる分散媒は、モノマーと相溶しない媒体であり、モノマーが水溶性モノマーである場合には、 $n$ -ヘキサン等の如き非水系炭化水素系溶媒が好ましく使用される。一方、モノマーが水不溶性である場合には、分散媒として水を用いることが出来る。又、モノマーの分散に際しては適当な界面活性剤、例えば、モノマーが水溶性である場合には、例えば、Span系(Atlas Powder Co. 製)やSP-0系(花王製)等のソルビタン系が好ましく使用される。添加量はそのHLB等にもよるが、分散媒100重量部に対して1乃至10重量部の範囲である。

モノマーの分散方法としては攪拌、超音波処理等従来公知の分散方法がいずれもそのまま使用出来るが、分散に際してモノマーが固状状態では均一粒径の分散が困難であるので、モノマーを液状状態とするか、適当な溶剤によって溶解して溶

液として用いられるモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、スチレン或いはそれらの誘導体であり、特に好ましいものは(メタ)アクリルアミド又はそのN-置換誘導体である。その他のモノマー群としては公知の不飽和カルボン酸及びそれらの誘導体も好適に用いられる。

又、本発明では上記モノマーの単重合では、水溶性のポリマーとなり、ゲルを形成出来ない場合には、上記モノマーに架橋剤を併用して重合するのが好ましい。

架橋剤は分子内に複数の反応基を有する化合物が好適に用いられる。例えば、分子架橋剤として、N、N'-メチレンビスアクリルアミドやジビニルベンゼン等が代表的である。他には金属イオンによるイオン架橋も用いることが出来る。その使用量は得られるポリマーゲルの相転移温度等にもよるが、モノマーに対し10モル%から0.1モル%、より好ましくは1モル%前後であ

り、液として分散処理するのが好ましい。

又、上記分散液中のモノマーの濃度は、70重量%以下、更には50重量%以下とするのが好ましい。

上記モノマー分散液の重合は従来公知の方法で容易に実施出来る。例えば、モノマーの種類に応じてラジカル重合、イオン重合、紫外線、電子線、エクセス線等の電磁波或いは熱等が選択して使用される。

重合温度は主にモノマーの種類や重合開始剤によって異なり、生成ポリマーの相転移温度が低い場合には、前記の電磁波を用いて重合開始することは一方向に差つかない。

重合を、前述の様に生成するポリマーゲルの相転移温度以下の温度で行う場合に、相転移温度以下の温度で重合を十分に開始し得る重合開始剤としては、イオン重合やレドックス重合を起こすものが好ましく、例えば、有機金属化合物、金属アルコラート、アルカリ、アミン等の求核試薬或いは塩基(以上イオン重合)やアミン-過硫酸

アンモニウムやクメンヒドロペロキシドー鉄(Ⅱ)等(以上レドックス重合)が代表的に挙げられる。勿論相転移温度以下の温度で重合が進行する限り上記重合開始剤に限定されるものではない。

一方、重合を、前述の様に生成するポリマーの相転移温度以上の温度で行う場合には、重合開始剤は比較的自由に選択出来、上記の開始剤の外に、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等の熱重合開始剤や光重合開始剤も用いることが出来る。

更にポリマーゲルの相転移は、前述の如くポリマーを溶解及び/又は膨潤させる溶媒をポリマーの系内から系外へ排除することが相転移の要因となる。

従って得られるポリマーゲルは同一形状且つ同一形態のもので構成されることが好ましいので、得られたポリマーゲルの分離(単離精製)及び大きさによる分級操作が重要となる。

ポリマーゲルの分離及び/又は分級の方法とし

この第二の分離・分級の方法を以下に詳しく説明する。前記の如きポリマーゲルの分離・分級の方法としては、自然沈降や遠心分離の方法もあるが、大きさや比重の違いによる分級の外に、更に組成や物性による分級を可能なものにする操作としてこの第二の方法が有効である。

先ず、前記膨潤ポリマーゲルを相転移させ、収縮状態とする。相転移は熱、pH、塩、電場、溶媒組成なんでも起こさせることが出来るが、可逆性を考慮すると加熱が最も好ましいので、以下熱による相転移について例示する。

相転移温度以上に温度を上げることによりポリマーゲルが相転移して収縮状態になり、ポリマーゲル系内に含まれている低分子化合物、一般には溶媒を系外へ排除する。この時ポリマーゲル密度が上がり凝集沈降してくるが、本発明においてはポリマーゲルは微粒子として分散しているので沈降速度が遅い。前記した第一の方法で自然沈降してくる様な沈降速度が遅い場合には、分散媒に適当な溶媒を添加し、ポリマーゲル粒子と比重(

では、自然沈降や遠心分離等の方法もあるが、沈降分離の原理から溶媒との比重差が大き方が分離能(分級能)が高く、よって本発明の第一の方法としては、分離・分級の時には相転移温度以上の温度にてポリマーを収縮させた状態で行う方法が挙げられる。これによりポリマーゲル内から溶媒が抽出されポリマーゲル粒子と、溶媒或いは分散媒との比重差が大きくなり、短時間で高純度のポリマーゲルを大きさによって分級した状態を得ることが出来る。更にこの操作を複数回繰り返すことによって同一形状のポリマーゲル粒子が得られる。

分離・分級の方法としては、前記の如く自然沈降や遠心分離等の外に、組成による膨潤速度や膨潤度の違いを使用する方法がある。

本発明ではポリマーゲルを収縮状態で再分散させ、このポリマーゲルを溶媒や溶液等の低分子化合物で溶解・膨潤させる時の時間的差異や、膨潤比・膨潤度の差異を使用して大きさのみならず組成による分級も可能となる。

密度)を適合させ、沈降を速くして実質的に安定に分散させる。

この状態においてポリマーゲルを溶解・膨潤し得る低分子化合物を添加すると、その大きさ及び組成の違いにより、膨潤状態或いは膨潤速度が異なってくる。よって沈降速度にも差が出来、大きさのみならず組成による分級も可能となる。ここで低分子化合物はポリマーゲルによって異なるが、例えば、ポリマーゲルとしてポリアクリルアミドを用いた場合には、低分子化合物は水、メチルアルコール、エチレングリコール等の純溶媒或いは塩化ナトリウム水溶液やアセトン-水混合溶液等の溶液が用いられる。

これらの低分子化合物はポリマーゲルを溶解又は膨潤させるが、その速度或いは限度はポリマーゲルの大きさや組成によって異なる。ポリマーゲルの粒径が大きいたときには浸透に要する時間がかかる。又、例えば、架橋密度が高い程、浸透速度が遅くなり且つその膨潤の限界である膨潤度が小さくなる。或いは、例えば、共重合においては共

重合比等によっても膨潤度や溶解の境界である溶解度が異なる

本来、組成は全てポリマーゲル粒子について均一であることが理想的であるが、現実には製造上の理由により粒子間で組成のばらつきが出ることは避けられない。よって本発明では膨潤或いは溶解に要する時間的或いは境界の差異を利用してポリマーゲルを分別することを可能とした。

又、前記の第一及び第二の方法は夫々単独に行っても両方を組合せて行ってもよい。組合せて行う場合には、第一の方法が大きさの分級に特に効果的に働き、更に第二の方法が組成の分級に特に効果的に働くので、より均一な大きさ且つ均一な組成のポリマーゲル粒子が得られる。

以上の様にして分別したポリマーゲルは、動的光散乱法による粒径測定及びDSC測定等からシャープな相転移を起こすことが分かった。

ところで、本発明は前記のポリマーゲルの重合並びに分離及び／又は分級の方法を提供するのみならず、ポリマーゲルの重合時に特徴を持たせる

ことにより、該重合段階で出来るだけ組成及び粒度が均一となるポリマーゲルが得られる重合方法、即ち、ポリマーゲルを形成し得るモノマー又はモノマー溶液を分散媒中に分散させ、上記モノマー又はモノマー溶液の凝固点以下の温度で重合させることを特徴とするポリマーゲルの製造方法を提供するものである。

そして上記重合方法で得られたポリマーゲルは、前記の第一の方法或いは第二の方法を用いて更に分離及び／又は分級出来ることはいふまでもない。

以上の如くして提供される本発明のポリマーゲルは、相転移による膨潤収縮といった変化を利用したアクチュエータ等に应用可能である。該アクチュエータは相転移温度のばらつきのない本発明のポリマーゲルを用いることにより、応答が速く且つ正確な働きをするアクチュエータとなる。

次に前記本発明のポリマーゲルを用いたアクチュエータの1例を第1図を参照して説明する。

#### 実施例1

分散媒として100mLの流動パラフィンに界面活性剤SP-010(花王製)を5mL添加し、窒素ガスでバブリングしながら氷冷を1時間行った。

一方、N-イソプロピルアクリルアミド0.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg、アクリル酸ナトリウム7.5mg及びN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン6μLを純水9mLに溶解し氷冷した(A液)。

レドックス重合を行う為に、過硫酸アモニウム1mgを純水1mLに溶解した水溶液(B液)を上記A液に混合し、この混合液を800rpmで回転する攪拌子で攪拌されているフラスコ中の前記分散媒の中に注入し1時間重合した。重合の間重合液を20±1℃に制御した。

この反応溶液を40±1℃に加熱し、n-ヘキサン100mLを加え、十分攪拌振盪した後、24時間以内に生じた沈澱を回収した。エタボ

第1図は本発明において作成したポリマーゲルを用いたアクチュエータの1例であり、ポリマーゲルの体積変化に伴ってピストンが横方向に移動し、外界に対して仕事を為す。

1はピストンのシリンダー、2は溶媒や溶液は透過するが、ポリマーゲルは透過させない半透膜、3は半透膜2に固定されているピストン、4は本発明のポリマーゲル、5はポリマーゲルを溶解・膨潤可能な溶媒や溶液、6-1及び6-2は電極で、ゲルの膨潤或いは収縮に応じて正極又は負極になる。7は電源で必要に応じて正負が入れ替わる。

第1図においてポリマーゲル4が収縮すると、半透膜2を介してポリマーゲル内から溶媒が移動し、それに伴って半透膜2及びピストン3も移動する。逆にポリマーゲルが膨潤するときにはピストンの動きも逆になる。

#### (実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

レータにより残留している $n$ -ヘキサンを乾燥した後、純水300mℓを添加し24時間攪拌によりゲルを膨潤させた。

更にこの粒状ゲルをミリボア製の加圧式濾過器を用いて10 $\mu$ mのボアサイズの濾紙で濾し10 $\mu$ m以上の粒径のゲルを除去した。

この粒状ゲルの粒径を動的光散乱法により測定したところ、25℃において平均粒径0.45 $\mu$ mであった(標準偏差0.1 $\mu$ m)。更にこの状態で2日においても粒状ポリマーゲルの体積変化は殆ど起こらず、平均粒径の数値は一定しており、該状態を膨潤状態とみなせることを確認した。

これを25℃から40℃の環境下に移し、体積が100%膨潤から50%膨潤まで収縮するのに要する時間を測定したところ凡そ1分間であった。40℃における粒径を測定した結果、平均粒径は0.20 $\mu$ mであった。

40℃において5分間以内に沈降してきたゲルを回収して再度25℃の純水中で膨潤させたとこ

ろ、標準偏差0.05 $\mu$ mと粒度分布がシャープになり、繰り返し操作による効果が見られた。

尚、DSC測定では相転移温度は33℃であり、重合温度20℃は相転移温度以下、単離回収時の温度40℃は相転移温度以上の温度であることを確認した。

#### 比較例1

実施例1において重合温度を40 $\pm$ 1℃に温度制御して重合したところ、得られた粒子は平均粒径2 $\mu$ m以下であったが、粒径の分布が大きく、標準偏差は1 $\mu$ mであった。

更にこのゲルは温度変化によって体積変化を起こさないものであったので、目的とするアクチュエータには不適当であった。

#### 比較例2

実施例1において20 $\pm$ 1℃で重合したものを、20℃で実施例1と同様24時間以内に沈降してくるものを回収しようとしたが、ゲルは安定に分散して沈降してくるものは少なかった。これをDSCの測定を行ったところ、凡そ35℃

あたりにブロードなピークを持った相転移が認められた。

#### 実施例2

実施例1において界面活性剤を添加しないで重合反応を行ったところ、1mm前後のゲル粒子を得た。粒子が大きいので分散媒から自然沈降してきたゲル粒子を回収し、DSC測定をしたところブロードなピークであった。

水中で40℃にて収縮させ精製したゲル粒子を再度DSC測定をしたところ、シャープな相転移を示し、相転移温度は33℃であった。

#### 実施例3

分散媒として100mℓのヘキサンに界面活性剤Span 40 (Atlas Powder Co.)を15mℓ添加し、窒素ガスでバブリングしながら食塩を入れた水中で1時間冷却した。

一方、N-アクリルピペリジン0.5g、N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg及びN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン6 $\mu$ lを純水9mℓに溶解し氷冷した

(A1液)。このA1液に過硫酸アンモニウム1mgを純水1mℓに溶解した水溶液(B液)を混合し、前記分散媒に投入した。プランソソル製の超音波ホモジナイザーにて1時間攪拌分散した。重合反応の間、反応溶液の温度を3℃以下に制御した。反応後室温に戻したところ、生成したポリマーゲルが沈降析出してきた。これを回収し、 $n$ -ヘキサン100mℓを加えて洗浄し、再度沈降させてポリマーを回収した。

5℃に相転移温度を持ち、相転移温度以下における平均粒径0.2 $\mu$ m及び標準偏差0.05 $\mu$ mのポリマー粒子を得た。

#### 実施例4

N-イソプロピルメタクリルアミド0.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg及びN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン6 $\mu$ lを純水100mℓに溶解し、窒素ガスで十分にバブリング後、2枚の白金板(幅10cm、長さ5cm、厚さ0.5mm)を液中に平行に設置し、1ボルト(vs SCE)を40分



間印加して、電場によって重合させた。

重合反応の間、反応溶液の温度が30℃を越えない様に制御した。重合後全体を60℃とし析出したポリマーゲルを回収した。DSC測定から、相転移温度は43℃であった。

この収縮状態のポリマーゲルをヘキサン溶液中で超音波ホモジナイザーで粉砕・分散し、純水10mlを添加した。粒径は小さな、或いは膨潤し易い組成のポリマーゲルが速く沈降して来た。1時間以内に沈降してきたポリマーゲルを回収して再度DSC測定をしたところ、相転移ピークの幅が8℃となった。

#### 実施例5

分散媒として100mlのn-ヘキサンに界面活性剤SP-010(花王製)を5ml添加し、窒素ガスでバブリングしながら氷冷を1時間行った。

一方、N-イソプロピルアクリルアミド0.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg及びN,N,N',N'-テトラメ

300mlを添加し超音波ホモジナイザーによりポリマーゲル1を再分散させた。これに低分子化合物として純水100mlを添加し、1時間攪拌して膨潤させ、ヘキサン中に分散したポリマーゲルを得た。これをカラム管に詰め、静置し、沈降時間によって分別した。

最初の1時間に沈降してきたフラクションについて、粒状ポリマーゲルの粒径を動的分散法により測定したところ、平均粒径0.45μmであった(標準偏差0.05μm)。

これを第1図示のアクチュエータとして構成し、25℃から40℃の環境下に移し、体積が100%膨潤から50%まで収縮するのに要した時間を測定したところ、約30秒間であった。又、図中の電極を用いて収縮させてもほぼ同様の変化が見られた。

昇温速度1℃/min.の条件下でのDSC測定では、相転移温度は33℃で半値幅3℃であり、ポリマーゲル1の半値幅5℃よりもシャープな相転移であることを確認した。尚、次の1時

間エチレンジアミン6μlを純水9mlに溶解し氷冷した(A2液)。

過硫酸アンモニウム1mgを純水1mlに溶解した水溶液(B液)を上記A2液に混合し、この混合液を800rpmで回転する攪拌子で攪拌されているフラスコ中の前記分散媒の中に注入し1時間重合した。重合の間反応液の温度を20±1℃に制御した。

この反応溶液を40±1℃に加熱し、ポリマーゲルを収縮させ、ポリプロピレン製の通心管に入れ3,000rpmで通心分離した。その結果、通心管の底部から側壁にかけて白色の沈澱が堆積し、上澄み液をデカンテーションにより廃棄した。

続いてポリマーゲルの表面に残留する界面活性剤を洗浄する為に、n-ヘキサン100mlを沈澱に加え十分に攪拌振盪した後、40±1℃で3,000rpmで40分間通心してポリマーゲルを回収した。この操作を2回繰り返しポリマーゲル(ポリマーゲル1)を得た。n-ヘキサン

間のフラクションは平均粒径0.3μmであった。

#### 実施例6

分散媒として100mlの流動パラフィンに界面活性剤Span40(Atlas Powder Co.)を15ml添加し、窒素ガスでバブリングしながら食塩を入れた水中で1時間冷却した。

一方、N-アクリルピペリジン0.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg及びN,N,N',N'-テトラメチレンジアミン6μlを純水9mlに溶解し氷冷した(A1液)。

このA1液に過硫酸アンモニウム1mgを純水1mlに溶解した水溶液(B液)を混合し、前記分散媒に投入した。ブランソン牌の超音波ホモジナイザーにて1時間攪拌分散した。重合反応の間、反応溶液の温度を3℃以下に制御した。反応後室温に戻したところ、生成したポリマーが沈澱析出して来た。これを回収し、エーテル100mlを加えて洗浄し、再度沈澱させてポリマーを

回収した。

10℃にてヘキサン100mℓに分散懸濁し、純水100mℓを加え膨潤させた。これを分別し、その中から5℃に相転移ピークを持ち、相転移温度以下における平均粒径0.2μm、標準偏差0.05μmのポリマーゲル粒子を得た。

#### 実施例7

実施例5のA2液にアクリル酸7.5mgを添加して共重合した。実施例5と同様の手法にて分別した。初めの1時間に沈降してきたフラクションにN-イソプロピルアクリルアミド0.1g当り0mgから1mgのアクリル酸ナトリウムを含むことが分った。次の1時間のフラクションは1mgから2.0mgを、残りは2.0mg以上のアクリル酸ナトリウムを含む組成であることが分った。

アクリル酸ナトリウムの添加量により膨潤度が異なることは、塊状重合の結果から分っていたが、従来は粒状にしたポリマーゲルを分別することは不可能であったが、本発明によれば組成に関

上記操作においてN-イソプロピルアクリルアミドやN,N'-メチレンビスアクリルアミド等を溶解した水溶液の凝固点は凡そ-1℃であり、この水溶液をn-ヘキサン中に分散する時の温度20℃では上記水溶液の凝固点以上であり、重合時の温度-5℃は凝固点以下であり、本発明の要件を満足するものである。-5℃において分散媒であるn-ヘキサンは凝固せず、適度な粘性を持ち水結凝固したモノマー水溶液を均一に分散させている。

以下生成ポリマーを分散媒、界面活性剤及び未反応モノマー等から分離し、必要に応じて大きさや組成によって分級する方法も述べる。

上記重合反応溶液をポリプロピレン製の遠心管に入れて40±1℃に加温し、3,000rpmで30分間遠心分離した。その結果遠心管の底部から側壁にかけて白色の沈物が堆積した。上澄み液をデカンテーションにより廃棄した。

続いて残留する界面活性剤を除去する目的でn-ヘキサン100mℓを沈液に加え、十分攪

して、つまりはポリマーゲルの膨潤度に関して分別することが出来た。

#### 実施例8

分散媒として100mℓのn-ヘキサンに界面活性剤SP-010(花王製)を5mℓ添加し、窒素ガスでバブリングしながら20℃±1に温度制御した。

一方、N-イソプロピルアクリルアミド0.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド13.3mg、アクリル酸ナトリウム7.5mg及びN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン6μlを純水9mℓに溶解し氷冷した(A液)。

過硫酸アンモニウム1mgを純水1mℓに溶解した水溶液(B液)を上記A液に混合し、この混合液を800rpmで回転する攪拌子で攪拌されているフラスコ中の前記分散媒中に注入し分散させた。この反応フラスコを素早くドライアイス-アセトンの寒剤中に入れ、-5±1℃に温度制御して1時間重合させた。

攪振した後、40±1℃に加温し3,000rpmで40分間遠心分離した。沈物を回収し、n-ヘキサンで洗浄し、遠心分離により回収することを2回繰り返した。

エバポレータにより残留しているn-ヘキサンを除去した後、純水300mℓを添加し24時間攪拌してゲルを吸水膨潤させた。この状態ではまだ残留モノマーや架橋しなかったポリマー溶液等の不純物が混入している。

これらの不純物を除去する目的で、ポリカーボネイト製の遠心管に入れ、40±1℃に加温し10,000rpmで40分間遠心分離し、ゲルを沈殿させた。

この時用いた遠心機はトミー精工(株)製RS-20IVで、遠心ロータは底部から回転軸迄の半径96mmの9Nタイプであり、10,000rpmでは約12,000Gが掛かっている。これより強い遠心力を掛けるとゲルが潰れて糊状になってしまうし、これより弱いと粒状ゲルが沈殿しない(密度差が殆どない為)。

更にこの粒状ゲルをミリボア製の加圧式濾過器を用いて10 $\mu$ mのボアサイズの濾紙で濾や10 $\mu$ m以上の粒径のゲルを除去した。

この粒状ゲルの粒径を動的光散乱法により測定したところ、平均粒径0.45 $\mu$ mであった(標準偏差0.1 $\mu$ m)。これを第1図示のアクチュエータに使用し、25℃から50℃の環境下に移し、体積が100%膨潤から50%膨潤迄収縮するのに要する時間を測定したところ凡そ1分間であった。

#### 実施例9

分散媒として100m $\ell$ のヘキサンに界面活性剤Span 40 (Atlas Powder Co.)を15m $\ell$ 添加し、窒素ガスでバブリングしながら食塩を入れた水中で1時間冷却した。

一方、N-アクリルピペリジン0.5g、N、N-メチレンビスアクリルアミド13.3mg及びN、N、N'-テトラメチルエチレンジアミン6 $\mu$ lを純粋9m $\ell$ に溶解し永冷した(A1液)。

成したポリマーを遠心分離により回収し、100m $\ell$ の純水を加えて吸水膨潤させた。その結果粒径0.5 $\mu$ mの均一なポリマーゲル粒子を得た。

#### 実施例11

N-メチロールアクリルアミド(融点65℃)5gを過酸化ベンゾイル0.1gと共にキシレン中で70℃にて超音波で攪拌膨潤して分散せしめた。分散後直ちに60℃に冷却してN-メチロールアクリルアミド粒子を固化した。このまま60℃に1時間制御して重合を完結させた。ポリマー粒子を回収して純水100m $\ell$ 加えて膨潤させポリマーゲル粒子を得た。

#### (発明の効果)

以上の如く本発明によれば、ポリマーゲルを大きくだけではなく、組成による膨潤状態の違いに因りて分別することが出来た。これによりシャープな相転移を起こすポリマーゲルを得たので、アクチュエータとしたときに迅速且つ正確な動きをさせることが出来た。

#### 4. 図面の簡単な説明

過硫酸アンモニウム1mgを純粋1m $\ell$ に溶解した水溶液(B液)を上記A1液に混合し、この混合液を前記分散媒に投入し、プランソン牌の超音波ホモジナイザーにて5℃で1分間攪拌分散した。分散後直ちに反応溶液の温度を-5℃以下に制御した。重合反応後室温に戻したところ、生成したポリマーゲルが沈澱析出してきた。これを回収しn-ヘキサン100m $\ell$ を加えて洗浄し再度沈澱させてポリマーゲル粒子を回収した。

上記のポリマーゲル粒子は5℃に相転移温度を持ち、相転移温度以下の温度における平均粒径0.2 $\mu$ m、標準偏差0.05 $\mu$ mのポリマーゲル粒子であった。

#### 実施例10

アクリルアミド(融点84.5℃)5gを100m $\ell$ のn-ヘプタン中で90℃に加熱し溶融した。超音波ホモジナイザーで5分間攪拌撹混して分散させた。これを25℃迄5℃/min.の速度で冷却し、分散状態のまま固化させた。これにガンマー線を照射して重合させ、生

第1図は本発明のアクチュエータの1例の構成を説明する図である。

- 1: シリンダー
- 2: 半透膜
- 3: ピストン
- 4: 本発明のポリマーゲル
- 5: 溶媒又は溶液
- 6: 電極
- 7: 電源

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広 田 隆 夫

第 1 図

